(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 195 04 015 A1**

(21) Aktenzeichen: 195 04 015.5
(22) Anmeldetag: 7. 2. 95
(43) Offenlegungstag: 8. 8. 96

(51) Int. Cl.[6]:
**C 08 F 283/02**
C 08 F 220/18
C 08 L 51/08
C 08 J 3/075
C 09 D 151/08
C 09 D 5/02
B 01 J 13/00
B 01 D 3/36
// (C08F 220/18, 220:28,218:08,212:08, 220:20)C08G 63/91

DE 195 04 015 A1

(71) Anmelder:
Bollig & Kemper KG, 50827 Köln, DE

(74) Vertreter:
Eggert, H., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 50935 Köln

(72) Erfinder:
Hille, Hans-Dieter, 51467 Bergisch Gladbach, DE; Neis, Stephan, Dr., 50259 Pulheim, DE; Müller, Horst, 51069 Köln, DE

(56) Entgegenhaltungen:

| | |
|---|---|
| DE | 35 44 337 A1 |
| US | 44 14 357 |
| EP | 03 91 271 A2 |

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Mikrogel

(57) Die Erfindung betrifft neuartige Mikrogele, ein Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung; das Mikrogel ist erhältlich durch Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung und mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters.

DE 195 04 015 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige Mikrogele, ein Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung.

Mikrogele sind vernetzte Polymermikroteilchen in einem flüssigen Medium mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,01 und 10 µm, die durch Emulsionspolymerisation von Vinylmonomeren mit Divinylmonomeren in Gegenwart von Emulgatoren erhalten werden.

Solche Mikrogele auf Wasserbasis werden als Rheologiehilfsmittel oder als Hilfsmittel zur Ausbildung eines guten Metalleffekts in der Automobilindustrie verwendet.

Ein wesentlicher Nachteil dieser so erhaltenen Mikrogele besteht in dem Verbleib des Emulgators im fertigen Mikrogel, da letzteres, beispielsweise aufgrund der im Emulgator vorhandenen schwefelhaltigen Gruppierungen (Sulfonsäuregruppen), so für eine Vielzahl von Anwendungen nur mit erheblichen Nachteilen eingesetzt werden kann. So haben solche Mikrogele aufgrund des in ihnen enthaltenen Emulgators nachteilige Eigenschaften, beispielsweise im Hinblick auf deren Verwendung in Wasserbasislacken in der Automobilindustrie, insbesondere hinsichtlich der Wasserlagerung und Schwitzwasserbeständigkeit.

Durch Emulsionspolymerisation erhältliche Mikrogele können aber auch durch Umarbeitung in konventionellen Lacken, d. h. auf Lösemittelbasis, Verwendung finden. Hierzu ist es notwendig, daß wäßrige Mikrogel in eine lösemittelhaltige Form zu überführen.

Dies geschieht mittels des industriell häufig eingesetzten Koagulationsverfahrens, wie es beispielsweise in der WO-91/00895 und der EP-A-029 637 beschrieben ist. Hierzu wird der wäßrigen Mikrogeldispersion n-Butanol zugesetzt, wodurch eine Koagulation des Mikrogels hervorgerufen wird. Danach wird die untere, n-Butanol, Wasser und Teile des Emulgators enthaltende Phase abgetrennt und die obere, das Mikrogel, n-Butanol und Restwasser enthaltende Phase durch Zugabe eines Lösemittels und/oder einer Trägerharzlösung unter Vakuum azeotrop vom Restwasser befreit. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Koagulation, und damit die Abtrennung des Wassers, nicht oder nur schlecht stattfindet, wenn der Festkörpergehalt der wäßrigen Mikrogeldispersion oberhalb 20 Gew.-% liegt. Dadurch fallen größere Mengen n-Butanol gesättigten Wassers an, die mit erheblichem Aufwand fachgerecht entsorgt werden müssen.

Daneben verbleiben nicht unerhebliche Mengen an Emulgator in dem in lösemittelhaltiger Phase vorliegendem Mikrogel, was wiederum die oben genannten Nachteile mit sich bringt.

Aufgabe der Erfindung ist es, einerseits ein Mikrogel und andererseits ein Verfahren bereitzustellen, das die oben angegebenen Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein emulgatorfreies Mikrogel hergestellt wird, in dem man in wäßriger Phase eine Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung und mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters polymerisiert.

Der Polyester fungiert hierbei als Trägerharz und, beispielsweise hinsichtlich der Verwendung des fertigen Mikrogels in einem Basislack für die Automobilindustrie, als Bindemittel. Folglich enthält das erfindungsgemäße Mikrogel keine die spätere Verwendung nachteilig beeinflussenden Komponenten (Emulgatoren).

Unter einer ethylenisch mono-, di- oder multifunktionellen Verbindung versteht man hier alle Verbindungen, die eine, zwei bzw. mehrere vinylische und/oder allylische Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung(en) aufweisen.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als ethylenisch monofunktionelle Verbindung Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hydroxyhexyl(meth)acrylat sowie deren Isomere; vinylische Aromaten, wie z. B. Styrol, α-Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin; Vinylester wie z. B. Vinylacetat, Vinylester von synthetischen Fettsäuren, wie z. B. VeoVa® 9, VeoVa® 10 der Fa. Shell-Chemie; und/oder Glycidylverbindungen, wie z. B. Allylglycidylether, Glycidyl(meth)acrylat verstanden.

Unter dem Begriff "(Meth)acryl" werden hier und im folgenden sowohl Derivate der Acryl- als auch der Methacrylsäure verstanden.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform werden als ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung Di- oder Tri(meth)acrylate von polyfunktionellen Alkoholen, wie z. B. Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykol(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat; und/oder Allyl(meth)acrylat verstanden.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Polyester ist ein Polykondensationsprodukt aus mindestens einem Polyol und einer Polycarbonsäure, Hydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und/oder Polyhydroxypolycarbonsäure.

Gemäß einer besonderen Form der Erfindung wird das Polyol aus der Gruppe von 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester (HPN), perhydriertem Bisphenol-A, Trimethylolpropan, Trimethylolpropan und/oder Trimethylolpropanmonoallylether ausgewählt.

In einer bevorzugten Erfindungsform wird die Polycarbonsäure, Hydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure oder Polyhydroxypolycarbonsäure aus der Gruppe von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Trimellithsäure, Dimethylolpropionsäure und deren möglichen Anhydride; und dimeren Fettsäuren wie z. B. Pripol® 1009 der Firma UNICHEMA ausgewählt.

Dieser Polyester kann ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 10.000, vorzugsweise 700 bis 5.000, insbesondere von 750 bis 2.000 (g/mol); eine Säurezahl zwischen 10 und 250, vorzugsweise zwischen 25 und 200, insbesondere zwischen 15 und 180 (mg KOH/g Harz); und eine OH-Zahl von 20 bis 250, vorzugsweise von 30 bis 200 (mg KOH/g Harz), aufweisen.

Der Polyester enthält insbesondere keine schwefelhaltigen Gruppierungen und ist nach den bekannten

Methoden in eine wasserverdünnbare Form zu überführen.

In einer bevorzugten Ausführungsform trägt der Polyesters mindestens zwei Carboxylgruppen pro Molekül.

Das auf diese Weise erhältliche erfindungsgemäße Mikrogel kann insbesondere für wäßrige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in wäßrigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.

Die erfindungsgemäßen Mikrogele verleihen diesen wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalleffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA — Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben, wie z. B. gemäß FORD-Spezifikation Haftungsprüfung nach BI 106-02 und Steinschlagprüfung nach BI 157-04, zeigen.

So können die erfindungsgemäßen Mikrogele ebenso gut für die Herstellung von wäßrigen Klarlacken, Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Um zu Mikrogelen in nichtwäßriger Phase zu gelangen, muß den erfindungsgemäßen, in wäßriger Phase vorliegenden Mikrogelen, entsprechend eine besondere Ausführungsform der Erfindung, das Wasser entzogen werden.

Dies kann durch jedes bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, geschehen.

Nach dem Wasserentzug kann das erfindungsgemäße Mikrogel in Pulverform oder als harzartige Masse vorliegen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung wird das in wäßriger Phase vorliegende Mikrogel in eine flüssige organische Phase überführt. Dies kann durch eine azeotrope Destillation geschehen. Hierbei kann man so verfahren, daß die wäßrige Mikrogeldispersion bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in einen Reaktor gegeben wird, der ein Schleppmittel, d. h. ein Lösemittel oder ein Gemisch mehrerer Lösemittel, von denen mindestens eines ein Azeotrop mit Wasser bildet, enthält.

Der Reaktor ist mit einer geeigneten Kondensierungsvorrichtung und einem Wasserabscheider mit Rücklauf zum Reaktor ausgestattet. Nach Erreichen der Siedetemperatur des Azeotropes steigt die gasförmige azeotrope Phase (d. h. Schleppmittel und Wasser) in die Kondensierungsvorrichtung auf. Dort kondensiert das Azeotrop und läuft von dort in den Wasserabscheider. Im Wasserabscheider erfolgt eine Phasentrennung zwischen dem Schleppmittel und dem Wasser. Bei einer kontinuierlich durchgeführten Azeotropen Destillation fließt das Schleppmittel wieder zurück in den Reaktor, so daß nur geringe Mengen an Schleppmittel eingesetzt werden müssen. Das aus dem Wasserabscheider erhaltene Wasser ist frei von organischen Bestandteilen und kann erneut zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Mikrogeldispersion eingesetzt werden.

Das Schleppmittel kann aus der Gruppe von Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Pentanol, Hexanol oder Ethylhexanol ausgewählt sein.

Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist, daß das Schleppmittel nach erfolgter Überführung in die organische Phase dort verbleibt und für die Verwendung lösemittelhaltiger Beschichtungszusammensetzungen von Vorteil ist. Hinsichtlich der weiteren Verwendung dieser in organischen Phase vorliegenden Mikrogele zur Herstellung von lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich bei den genannten Schleppmitteln um geeignete Lösemittel.

Dieses Verfahren zeichnet sich durch die gleichzeitige Wiederverwendung des Schleppmittels und des anfallenden Wassers ohne zusätzliche Verfahrensschritte durch ein außerordentliches Maß an Umweltverträglichkeit aus, da keine zu entsorgende Nebenprodukte entstehen, die im Vergleich mit bekannten Herstellungsverfahren in großen Mengen anfallen.

In einer besonderen Form der azeotropen Destillation wird diese dergestalt durchgeführt, daß die wäßrige Mikrogeldispersion in ein Gemisch eines Schleppmittels und einem hochsiedenden, organischen Lösemittel gegeben wird. Dieses hochsiedende, organische Lösemittel verhindert während der Überführung in die organische Phase ein Anbacken des Mikrogels an der Wand des Reaktors.

Das hochsiedende Lösemittel kann aus der Gruppe der Glykolester, wie z. B. Butylglykolacetat und/oder Butyldiglykolacetat ausgewählt sein.

Wie im Falle des Schleppmittels handelt es sich bei dem hochsiedenden Lösemittel ebenfalls um eine für eine lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzung übliche Komponente.

Das auf diese Weise erhältliche erfindungsgemäße Mikrogel kann insbesondere für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in lösemittelhaltigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.

Dieses in organischer Phase vorliegende erfindungsgemäße Mikrogel verleiht diesen lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalliceffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA — Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben zeigen.

Die erfindungsgemäßen Mikrogele können ebenso gut für die Herstellung von lösemittelhaltigen Klarlacken, Coil-Coatingzusammensetzungen und Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Desweiteren werden in der vorliegenden Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mi-

krogele beansprucht.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines in wäßriger Phase vorliegenden Mikrogels besteht darin, daß in wäßriger Phase eine Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung und einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters polymerisiert wird.

Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines in organischen Lösemitteln vorliegenden Mikrogels zeichnet sich dadurch aus, daß es folgende Verfahrensschritte enthält:

- Herstellung eines in wäßriger Phase vorliegenden Mikrogels nach dem oben genannten Verfahren,
- azeotrope Destillation mit einem Schleppmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer hochsiedenden Lösemittel und unter vermindertem Druck,
- Wiederverwendung des abgetrennten Schleppmittels und des Wassers.

Diese erfindungsgemäßen Verfahren zeichnen sich insbesondere durch hohe Wirtschaftlichkeit und hohe Umweltverträglichkeit aus.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel) Mikrogelherstellung mit Emulgator gemäß EP-A-029 637

a) Herstellung einer wäßrigen Mikrogeldispersion:
In einem thermostatisierten Doppelwandgefäß werden 1935 g deionisiertes Wasser und als Emulgator 22,8 g Aerosol 501 (Cyanamid) bei 82°C vorgelegt. Unter Rühren wird eine gerührte Präemulsion aus 674 g deionisiertem Wasser, 33,3 g Aerosol 501, 400 g Hexandioldiacrylat, 80 g Hydroxypropylmethacrylat und 319 g Methylmethacrylat innerhalb von 3 Stunden zugegeben.
Parallel läßt man innerhalb von 4 Stunden eine Initiatorlösung aus 9,5 g Ammoniumperoxodisulfat und 328 g deionisiertem Wasser zutropfen. Nach erfolgter Reaktion erhält man eine wäßrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 20%.
b) Herstellung einer nichtwäßrigen Mikrogeldispersion durch Koagulation:
736 g der unter a) hergestellten Mikrogeldispersion werden unter Rühren mit 228 g n-Butanol versetzt. Nach 4 Stunden haben sich 2 Phasen gebildet, von denen die untere Phase, bestehend aus 640 g mit n-Butanol gesättigten Wassers, abgelassen wird. Der das Mikrogel enthaltende Überstand wird mit 82 g Trägerharz in Form eines verzweigten Polyester, hergestellt aus Neopentylglykol, Trimethylolpropan und Adipinsäure (Molverhältnis 7 : 2:8), mit einer Säurezahl von 18, 50% in Butylacetat und 290 g Butylacetat versetzt. Unter Vakuum wird bei 70°C das Restwasser, das restliche Butanol und Butylacetat azeotrop entfernt. Man erhält eine nicht-wäßrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 49% und einem Wassergehalt nach Karl-Fischer-Titration von 0,08%.

Herstellung eines lösemittelhaltigen Effekt-Basislackes unter Verwendung des Mikrogels aus Beispiel 1b)

97 Gew.-Teile eines verzweigten Polyesterharzes, hergestellt aus Nepentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Adipinsäure (Molverhältnis 7 : 2:5 : 3) mit einer Säurezahl von 19, 50% in Butylacetat, 51 Gew.-Teile einer 30%-igen Lösung von Celluloseacetobutyrat (CAB 321-01) in Butylacetat und 33,3 Gew.-Teile einer 15%-igen Lösung aus Celluloseacetobutyrat (CAB 381-2) in Butylacetat, 32,4 Gew.-Teile einer 60%-Lösung eines n-butanolveretherten Melaminharzes in Butanol, 18,6 Gew.-Teile eines 97%-igen Hexamethoxymethyl-Melaminharzes, einer Aluminiumanteigung, bestehend aus 24 Gew.-Teilen einer handelsüblichen Aluminiumbronze, 15 Gew.-Teilen Xylol und 15 Gew.-Teilen Butylacetat; 71 Gew.-Teilen einer handelsüblichen 8%-igen Wachs-Dispersion sowie 7 Gew.-Teilen Xylol, 7 Gew.-Teilen Tetralin, 100 Gew.-Teilen Butylacetat, 32 Gew.-Teilen der nicht-wäßrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 1b) und 29 Gew.-Teilen Butylglykolacetat werden zu einem Lack verarbeitet.

Der so erhaltene Basislack besitzt eine Spritzviskosität von 22 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23°C), einen Festkörper von 19 Gew.-% und wird durch Spritzapplikation auf handelsübliche Stahlbleche, die mit einem handelsüblichen Automobilserienfüller geprimert sind, mit einer Schichtdicke von 15 bis 18 µm aufgebracht und nach 3 Minuten Ablüftzeit anschließend mit einem handelsüblichen Automobilserienklarlack (aus DE-OS 39 19 028, Vergleichsbeispiel 1b) mit einer Trockenfilmdicke von 40 µm bis 45 µm versehen und 25 Minuten bei 140°C eingebrannt.

Beispiel 2

a) Herstellung eines Polyesters:
In einem 2 Liter-4-Halskolben mit Rührer, Füllkörperkolonne und Thermoelement werden 142 g 1,6-Hexandiol, 42 g Neopentylglykol, 322 g Dimethylolpropionsäure, 409 g Adipinsäure und 59 g Phthalsäureanhydrid bei 130°C aufgeschmolzen und durch stufenweise Steigerung der Temperatur von 130°C bis 200°C innerhalb von 6 Stunden bis zum Erreichen einer Säurezahl von 156 polykondensiert. Der so erhaltene Polyester besitzt ein mittleres Molgewicht von 1081, eine Säurezahl von 156 und eine OH-Zahl (mg KOH/g Harz) von 104.
b) Herstellung einer erfindungsgemäßen wäßrigen Mikrogeldispersion:
605 g deionisiertes Wasser, 253 g des unter a) hergestellten Polyesters und 51 g Dimethylethanolamin werden mit einer Monomerenmischung bestehend aus 379 g Butylacrylat, 163 g Methylmethacrylat, 89 g Styrol, 38 g Hydroxypropylmethacrylat und 29 g Allylmethacrylat gemischt und in eine rührbare Dosie-

rungsvorrichtung gegeben. Innerhalb von 3 Stunden tropft man diese Mischung unter Rühren in ein auf 82 thermostatisiertes Doppelwandgefäß, in dem 600 g deionisiertes Wasser vorgelegt wurden. Parallel tropft man aus einem Tropftrichter innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 2 g Ammoniumperoxodisulfat in 250 g deionisiertem Wasser als Initiator hinzu. Man erhält eine Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 40%.

c) Herstellung einer erfindungsgemäßen nicht-wäßrigen Mikrogeldispersion:

392 g Butylacetat und 240 g Butylglykolacetat werden in einem beheizbaren Doppelwandgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Wasserabscheider, Intensivkühler und Tropftrichter, vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Unter vermindertem Druck (500 mPa) werden innerhalb von 4 Stunden 368 g der unter b) hergestellten wäßrigen Mikrogeldispersion zugetropft. Dabei destilliert kontinuierlich ein Azeotrop aus Butylacetat und Wasser über. Nach erfolgter Zudosierung erhält man eine nicht-wäßrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 19% sowie 221 g Wasser aus dem Wasserabscheider. Der Wassergehalt der Dispersion beträgt nach Bestimmung durch Karl-Fischer-Titration 0,06%.

Herstellung eines lösemittelhaltigen Effekt-Basislackes unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mikrogels aus Beispiel 2c)

98 Gew.-Teile eines verzweigten Polyesterharzes, hergestellt aus Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Adipinsäure (Molverhältnis 7 : 2,5 : 3) mit einer Säurezahl von 19,50% in Butylacetat, 51 Gew.-Teile einer 30%-igen Lösung von Celluloseacetobutyrat (CAB 321-0,1) in Butylacetat und 33,3 Gew.-Teile einer 15%-igen Lösung aus Celluloseacetobutyrat (CAB 381-2) in Butylacetat, 32,4 Gew.-Teile einer 60%-igen Lösung eines n-butanolveretherten Melaminharzes in Butanol, 18,6 Gew.-Teile eines 97%-igen Hexamethoxymethyl-Melaminharzes, eine Aluminiumanteigung, bestehend aus 24 Gew.-Teilen einer handelsüblichen Aluminiumbronze, 15 Gew.-Teilen Xylol und 15 Gew.-Teilen Butylacetat; 71 Gew.-Teilen einer handelsüblichen 8%-igen Wachs-Dispersion sowie 7 Gew.-Teilen Xylol, 7 Gew.-Teilen Tetralin, 100 Gew.-Teilen Butylacetat, 82 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen nicht-wäßrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 2c) und 29 Gew.-Teilen Butylglykolacetat werden zu einem Lack verarbeitet.

Der so erhaltene Basislack besitzt eine Spritzviskosität von 22 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23°C), einen Festkörper von 19 Gew.-% und wird durch Spritzapplikation auf handelsübliche Stahlbleche, die mit einem handelsüblichen Automobilserienfüller geprimert sind, mit einer Schichtdicke von 15 bis 18 µm aufgebracht und nach 3 Minuten Ablüftzeit anschließend mit einem handelsüblichen Automobilserienklarlack (aus DE-OS 39 19 028, Vergleichsbeispiel 1b) mit einer Trockenfilmdicke von 40 µm bis 45 µm versehen und 25 Minuten bei 140°C eingebrannt.

Prüfung der Wasserlagerung gemäß Prüfnormen der Automobilindustrie

(z. B. FORD-Spezifikation BI 104-1; 240 Stunden bei 32°C; Benotung m 0 bis m 5 für die Blasenhäufigkeit; g 0 bis g 5 für die Größe der Blasen).

| | Erfindungsgemäßes Beispiel 2 | Vergleichsbeispiel 1 |
|---|---|---|
| m | 0 | 2-3 |
| g | 0 | 2 |
| Befund | keiner | Strukturbildung |
| Bewertung | i.O. | nicht i.O. |

Patentansprüche

1. Mikrogel, erhältlich durch Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung und mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters.

2. Mikrogel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung eine vinylische Verbindung, insbesondere ein Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat und/oder ein Vinylacetat ist.

3. Mikrogel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die vinylische Verbindung Styrol, Butylacrylat, Methylmethacrylat und/oder Hydroxypropylmethacrylat ist.

4. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung ein Diacrylat, Triacrylat und/oder (Meth)acrylsäureester von polyfunktionellen Alkoholen ist.

5. Mikrogel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung Allyl(meth)acrylat, Hexandioldiacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat und/oder Trimethylolpropantriacrylat ist.

6. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ein Polykondensationsprodukt aus einem Polyol und einer Polycarbonsäure, Polyhydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und/oder Polyhydroxypolycarbonsäure ist.

7. Mikrogel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol aus der Gruppe von Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester (HPN), perhydriertem Bisphenol-A, Trimethylolpropan und Trimethylolpropanmonoallylether ausgewählt ist.

8. Mikrogel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure, Polyhydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und Polyhydroxypolycarbonsäure aus der Gruppe von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Trimellithsäure, Dimethylolpropionsäure oder deren möglichen Anhydriden, und dimeren Fettsäuren ausgewählt ist.

9. Mikrogel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ein mittleres Molgewicht von 500 bis 10.000, vorzugsweise von 700 bis 5.000, insbesondere von 750 bis 2.000; eine Säurezahl zwischen 10 und 250, vorzugsweise zwischen 25 und 200, insbesondere zwischen 50 und 180; und eine OH-Zahl von 20 bis 250, vorzugsweise von 30 bis 200, hat.

10. Mikrogel nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß jedes Polyestermolekül mindestens 2 Carboxylgruppen trägt.

11. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich in eine wasserfreie Form überführt wird.

12. Mikrogel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Wasserentzug, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, in eine wasserfreie Form überführt wird.

13. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in eine flüssige organische Phase überführt wird.

14. Mikrogel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es durch azeotrope Destillation, insbesondere durch kontinuierliche azeotrope Destillation, in eine organische Phase überführt wird.

15. Mikrogel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die azeotrope Destillation mit einem Schleppmittel in Gegenwart eines oder mehrerer hochsiedender Lösemittel, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, durchgeführt wird.

16. Mikrogel nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Schleppmittel Butylacetat, Xylol, Pentanol, Hexanol, Ethylhexanol, Butylacetat, Methylisobutylketon oder Methylamylketon ist.

17. Mikrogel nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das hochsiedende Lösemittel Butylglykolacetat oder Butyldiglykolacetat ist.

18. Verfahren zur Herstellung eines in wäßriger Phase vorliegenden Mikrogels nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in wäßriger Phase eine Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung und einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters polymerisiert wird.

19. Verfahren zur Herstellung eines in organischen Lösemitteln vorliegenden Mikrogels nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Verfahrensschritte enthält:

- Herstellung eines in wäßriger Phase vorliegenden Mikrogels nach Anspruch 18,
- azeotrope Destillation mit einem Schleppmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer hochsiedender Lösemittel und unter vermindertem Druck,
- Wiederverwendung des abgetrennten Schleppmittels und des Wassers.

20. Verwendung eines Mikrogels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 für wäßrige Beschichtungszusammensetzungen.

21. Verwendung eines Mikrogels nach Anspruch 20 für wäßrige Basislacke in der Automobilindustrie.

22. Verwendung eines Mikrogels nach Anspruch 20 oder 21 für wäßrige Effektbasislacke in der Automobilindustrie.

23. Verwendung eines Mikrogels nach Anspruch 20 für wäßrige Klarlacke in der Automobilindustrie.

24. Verwendung eines Mikrogels nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 17 für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen.

25. Verwendung eines Mikrogels nach Anspruch 24 für lösemittelhaltige Basislacke.

26. Verwendung eines Mikrogels nach Anspruch 24 oder 25 für lösemittelhaltige Effektbasislacke in der Automobilindustrie.

27. Verwendung eines Mikrogels nach Anspruch 26 für lösemittelhaltige Klarlacke in der Automobilindustrie.